

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08171934 A**(43) Date of publication of application: **02 . 07 . 96**

(51) Int. Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58

(21) Application number: **06334248**(22) Date of filing: **16 . 12 . 94**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:
SHOJI YOSHIHIRO
UEHARA MAYUMI
KIDA YOSHINORI
YAMAZAKI MIKIYA
NISHIO KOJI
SAITO TOSHIHIKO

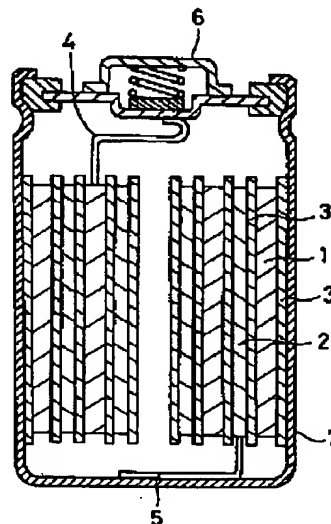
(54) **LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a battery having a superior shelf life under a charged state by using a low-viscosity solvent consisting of specific carbonate for a solvent for use in the nonaqueous electrolyte of a battery having positive electrodes and negative electrodes consisting of a carbon material.

CONSTITUTION: A battery is provided with positive electrodes 1, negative electrodes 4 using a carbon material having a d value at the lattice plane (002) plane of 3.35-3.39 \AA ; and a crystallite size in the c axial direction of at least 50 \AA ; as an electrode material, a nonaqueous electrolyte, and separators 3. A solvent for the nonaqueous electrolyte uses a mixed solvent consisting of a low-viscosity solvent 70-30vol.% selected from a group consisting of ethylene carbonate 30-70vol.%, methyl propyl carbonate, methyl isopropyl carbonate, and ethyl propyl carbonate. Thus, less self-discharge is evolved even if the battery is stored under a charged state to depress a decrease in discharge capacity.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 10/40

A

4/02

C

D

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平6-334248

(22) 出願日

平成6年(1994)12月16日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 上原 真弓

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 喜田 佳典

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

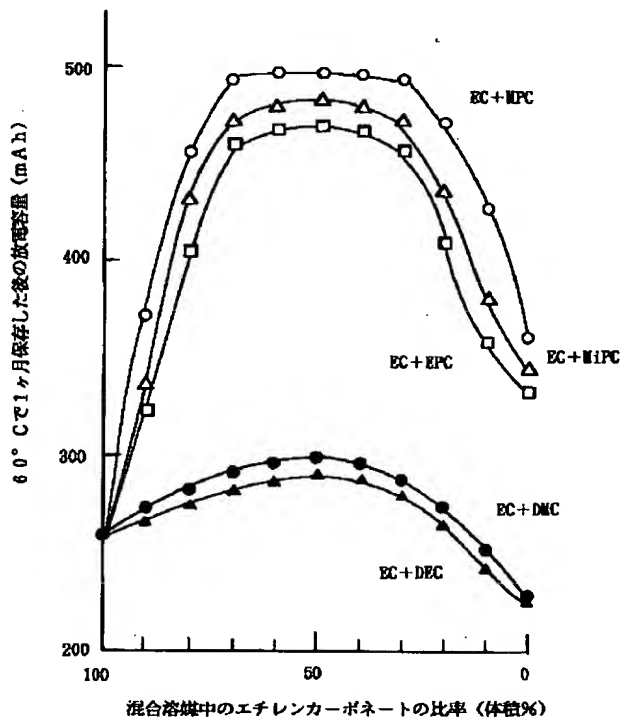
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】正極と、格子面(002)面に於けるd値(d_{002})が3.35~3.39Å、且つc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が50Å以上の炭素材料を電極材料とする負極と、溶媒及び溶質からなる非水電解液と、セパレータとを備えるリチウム二次電池であって、溶媒に、エチレンカーボネート30~70体積%と、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の低粘度溶媒70~30体積%とからなる混合溶媒が使用されている。

【効果】エチレンカーボネートと併用する低粘度溶媒として、負極の炭素材料の表面で分解しにくい特定の非環状炭酸エステルが所定量使用されているので、本発明電池は充電状態での保存特性に優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、格子面(002)面に於けるd値(d_{002})が3.35~3.39Å、且つc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が50Å以上の炭素材料を電極材料とする負極と、溶媒及び溶質からなる非水電解液と、セパレータとを備えるリチウム二次電池において、前記溶媒が、エチレンカーボネート30~70体積%と、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の低粘度溶媒70~30体積%とからなる混合溶媒であることを特徴するリチウム二次電池。

【請求項2】前記正極が、リチウム含有マンガン酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物、リチウム含有マンガン・コバルト複合酸化物又はリチウム含有ニッケル・コバルト複合酸化物を活性物質とするものである請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記溶質が、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 又は $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭素材料を電極材料とする負極を備えるリチウム二次電池に係わり、詳しくは充電状態に於ける保存特性に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とした電解液(非水電解液)の溶媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、黒鉛、コークス、無定形炭素、難黒鉛化性炭素等のリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料が、従前使用されていた金属リチウムと異なり、樹枝状の電析リチウムの成長に因る内部短絡の虞れが無いことから、リチウム二次電池の新しい負極材料として注目されている。

【0003】黒鉛等の炭素材料を負極材料とするリチウム二次電池(リチウムイオン電池)においては、非水電解液の導電率を高めるべく、高誘電率溶媒たるエチレンカーボネートと、低粘度溶媒たるジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートとの混合溶媒が使用されている。

【0004】しかしながら、この種の溶媒を使用したリチウム二次電池は、充電状態で保存すると負極の表面でジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートの分解(自己放電)が起こることに起因して、放電容量が保存後著しく低下するという問題を有していた。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、エチレンカ

ーボネートと併用する低粘度溶媒としてジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートに代えて特定の非環状炭酸エステルを使用することにより、充電状態での保存特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池(本発明電池)は、正極と、格子面(002)面に於けるd値(d_{002})が3.35~3.39Å、且つc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が50Å以上の炭素材料を電極材料とする負極と、溶媒及び溶質からなる非水電解液と、セパレータとを備えるリチウム二次電池であって、前記溶媒が、エチレンカーボネート30~70体積%と、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の低粘度溶媒70~30体積%とからなる混合溶媒であるものである。

【0007】本発明に於ける非水電解液の溶媒は、エチレンカーボネート30~70体積%と、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の低粘度溶媒70~30体積%とからなる混合溶媒である。エチレンカーボネートと低粘度溶媒との体積比が上記範囲を外れると、充電状態で保存した際の放電容量の低下が著しくなる。これは、低粘度溶媒の割合が70体積%を越えると非水電解液の誘電率が低下し、一方同割合が30体積%未満になると非水電解液の粘度が上昇し、いずれの場合も非水電解液の導電率が低下するためと考えられる。

【0008】本発明に於ける非水電解液の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ が例示される。これらの溶質の溶媒に対する好適な添加割合は、0.5~3モル/リットルである。

【0009】正極の活性物質としては、リチウム含有マンガン酸化物(LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 など)、リチウム含有コバルト酸化物(LiCoO_2 など)、リチウム含有ニッケル酸化物(LiNiO_2 など)の他、リチウム含有ニッケル・コバルト複合酸化物($\text{Li}_2\text{NiCoO}_4$ など)、リチウム含有マンガン・コバルト複合酸化物、リチウム含有マンガン・ニッケル複合酸化物が例示される。

【0010】本発明に於ける負極材料たる炭素材料は、格子面(002)面に於けるd値(d_{002})が3.35~3.39Å、且つc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が50Å以上のものである。この範囲のd値及びLcを有する炭素材料は、高容量を有するとともに、平坦な放電電位を与えるという利点を有する反面、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの分解をもたらすという欠点を有していたのである。

【0011】

【作用】エチレンカーボネートと併用する低粘度溶媒として、充電状態で電池を保存しても、負極（炭素材料）の表面で分解しにくい特定の非環状炭酸エステルが使用されているので、自己放電が起りにくくなる。このため、充電状態で保存した際の放電容量の低下が抑制される。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0013】（実施例1～6）下記の正極、負極及び非水電解液を用いてAAサイズのリチウム二次電池（本発明電池）A1（電池寸法：外径13.8mm、高さ48.9mm）を組み立てた。セパレータとしては、ポリエチレン製の微多孔膜を使用した。

【0014】〔正極〕LiCoO₂粉末85重量部に、導電剤としての炭素粉末（人造黒鉛）10重量部を混合し、得られた混合物を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）5重量部の5重量%N-メチルピロリドン（NMP）溶液に分散させてスラリーとし、このスラリーをドクターブレード法により、正極集電体としての厚さ20μmのアルミニウム箔に塗布し、100°Cで乾燥して、正極を作製した。

【0015】〔負極〕黒鉛粉末（ $d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$ 、 $L_c = 1000 \text{ \AA}$ 以上の天然黒鉛）95重量部を結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部の5重量%N-メチルピロリドン溶液に分散させてスラリーとし、このスラリーをドクターブレード法により、負極集電体としての厚さ18μmの銅箔に塗布し、100°Cで乾燥して、負極を作製した。

【0016】〔非水電解液〕エチレンカーボネート（EC）とメチルプロピルカーボネート（MPC）との体積比1：1の混合溶媒に、溶質としてのヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF₆）を1モル／リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0017】図1は、組み立てた本発明電池A1の断面図であり、図示の電池A1は、正極1、負極2、これら両電極1、2を互いに離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。

【0018】正極1及び負極2は、非水電解液を含浸したセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に、それぞれ接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極外部端子6及び負極缶7から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0019】（実施例2）エチレンカーボネート（EC）とメチルイソプロピルカーボネート（MiPC）との体積比1：1の混合溶媒に、溶質としてのヘキサフルオロリン酸リチウムを1モル／リットル溶かして非水電解液を調製した。電解液としてこの非水電解液を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A2を組み立てた。

【0020】（実施例3）エチレンカーボネート（EC）とエチルプロピルカーボネート（EPC）との体積比1：1の混合溶媒に、溶質としてのヘキサフルオロリン酸リチウムを1モル／リットル溶かして非水電解液を調製した。電解液としてこの非水電解液を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池A3を組み立てた。

【0021】（比較例1）エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）との体積比1：1の混合溶媒に、溶質としてのヘキサフルオロリン酸リチウムを1モル／リットル溶かして非水電解液を調製した。電解液としてこの非水電解液を使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B1を組み立てた。

【0022】（比較例2）エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）との体積比1：1の混合溶媒に、溶質としてのヘキサフルオロリン酸リチウムを1モル／リットル溶かして非水電解液を調製した。電解液としてこの非水電解液を使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池B2を組み立てた。

【0023】〔充電状態で保存した場合の保存特性〕本発明電池A1～A3及び比較電池B1、B2を、25°Cにおいて、60mAで4.1Vまで充電した後、200mAで2.75Vまで放電して、各電池の保存しない場合の放電容量を求めた。

【0024】次いで、各電池を、60mAで4.1Vまで充電し、60°Cの恒温槽に1ヶ月間保存した後、200mAで2.75Vまで放電して、各電池の充電状態で保存した後の放電容量を求めた。結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

電池	放電容量 (mAh)	
	保存しない場合	保存した場合
A1	500	498
A2	500	485
A3	500	472
B1	500	300
B2	500	290

【0026】表1に示すように、本発明電池A1～A3では、充電状態で保存した後の放電容量が殆ど低下していないのに対して、比較電池B1、B2では、充電状態

で保存した後の放電容量が大きく低下している。このことから、エチレンカーボネートと併用する低粘度溶媒として、従来のジメチルカーボネートに代えて、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート又はエチルプロピルカーボネートを使用することにより、負極材料として電解液を分解し易い黒鉛等の炭素材料を使用した場合でも、充電状態での保存特性に優れたリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0027】〔混合溶媒の溶媒比率と充電状態での保存特性の関係〕

(1) 2成分系の混合溶媒

エチレンカーボネートと、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート又はエチルプロピルカーボネートとの体積比を、100:0、90:10、80:20、70:30、60:40、40:60、30:70、20:80、10:90又は0:100としたこと以外は実施例1と同様にして、溶媒2成分系の非水電解液を調製した。

【0028】また、別途、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネート又はジエチルカーボネートとの体積比を、100:0、90:10、80:20、70:30、60:40、40:60、30:70、20:80、10:90又は0:100としたこと以外は比較例1と同様にして、溶媒2成分系の非水電解液を調製した。

【0029】次いで、電解液としてこれらの各非水電解液を使用したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池を組み立てた。

【0030】これらの各リチウム二次電池について、先と同じ条件で保存特性試験を行い、充電状態で60°Cにて1ヶ月間保存した後の放電容量を求めた。結果を図2に示す。

【0031】図2は、混合溶媒の溶媒比率と充電状態での保存特性の関係を、縦軸に保存後の放電容量(mAh)を、また横軸に混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率(体積%)をとって示したグラフである。なお、図2には、本発明電池A1~A3及び比較電池B1、B2の結果も表1より転記して示してある。

【0032】図2より、エチレンカーボネート30~70体積%と、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート又はエチルプロピルカーボネート70~30体積%とからなる混合溶媒を使用した場合に、充電状態での保存特性に優れたリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0033】(2) 3成分系の混合溶媒

エチレンカーボネートと、メチルプロピルカーボネート及びメチルイソプロピルカーボネートとの体積比を、100:0、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60、30:70、20:80、10:90又は0:100としたこと以外は

実施例1と同様にして、溶媒3成分系の非水電解液を調製した。なお、メチルプロピルカーボネートとメチルイソプロピルカーボネートとの体積比は、全て1:1とした。

【0034】次いで、電解液としてこれらの各非水電解液を使用したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池を組み立てた。

【0035】これらの各リチウム二次電池について、先と同じ条件で保存特性試験を行い、充電状態で60°Cにて1ヶ月間保存した後の放電容量を求めた。結果を図3に示す。

【0036】図3より、エチレンカーボネート30~70体積%と、メチルプロピルカーボネート及びメチルイソプロピルカーボネート70~30体積%とからなる混合溶媒を使用した場合に、充電状態での保存特性に優れたリチウム二次電池が得られることが分かる。なお、エチレンカーボネートとメチルプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートとの3成分系の混合溶媒及びエチレンカーボネートとメチルイソプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートとの3成分系の混合溶媒についても、エチレンカーボネートの体積比率を30~70体積%とした場合に充電状態での保存特性に優れたリチウム二次電池が得られることを確認した。

【0037】(3) 4成分系の混合溶媒

エチレンカーボネートと、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネートとの体積比を、100:0、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60、30:70、20:80、10:90又は0:100としたこと以外は実施例1と同様にして、溶媒3成分系の非水電解液を調製した。なお、メチルプロピルカーボネートとメチルイソプロピルカーボネートとエチルプロピルカーボネートとの体積比は、全て1:1:1とした。

【0038】次いで、電解液としてこれらの各非水電解液を使用したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池を組み立てた。

【0039】これらの各リチウム二次電池について、先と同じ条件で保存特性試験を行い、充電状態で60°Cにて1ヶ月間保存した後の放電容量を求めた。結果を図4に示す。

【0040】図4より、エチレンカーボネート30~70体積%と、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネート70~30体積%とからなる混合溶媒を使用した場合に、充電状態での保存特性に優れたリチウム二次電池が得られることが分かる。

【0041】上記実施例では、本発明を円筒型電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明は電池の形状に特に制限はなく、扁平型、角型など、種々の形状の

リチウム二次電池に適用し得るものである。

【0042】

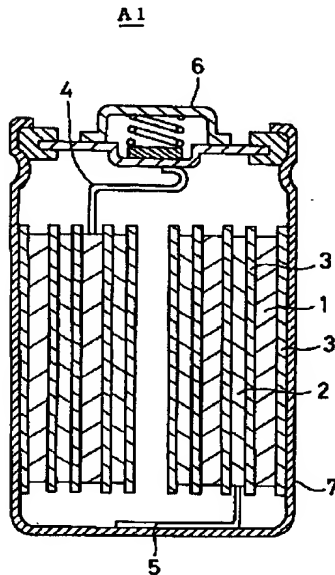
【発明の効果】エチレンカーボネートと併用する低粘度溶媒として、負極の炭素材料の表面で分解しにくい特定の非環状炭酸エステルが所定量使用されているので、本発明電池は充電状態での保存特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

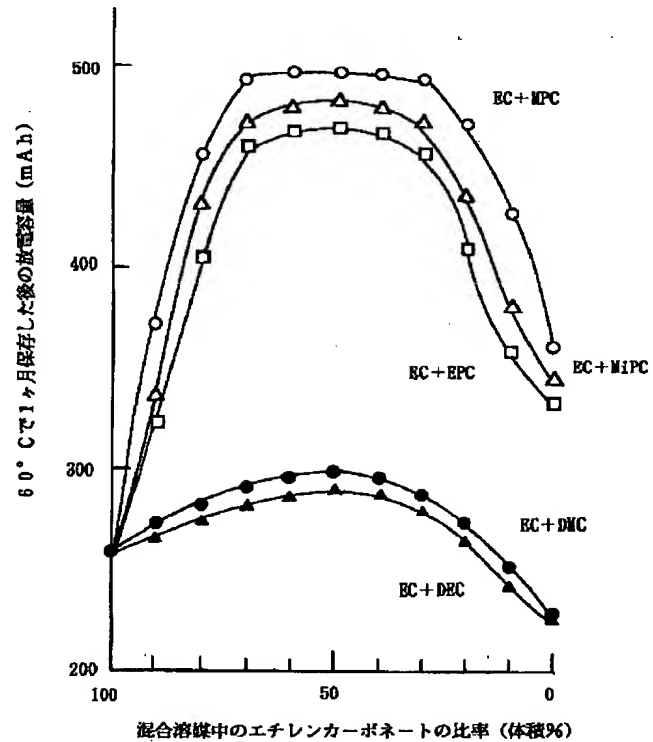
【図1】実施例で組み立てたリチウム二次電池の断面図である。

【図2】2成分系混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率と充電状態での保存特性の関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



* 【図3】3成分系混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率と充電状態での保存特性の関係を示すグラフである。

【図4】4成分系混合溶媒中のエチレンカーボネートの比率と充電状態での保存特性の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

A1 円筒型のリチウム二次電池 (本発明電池)

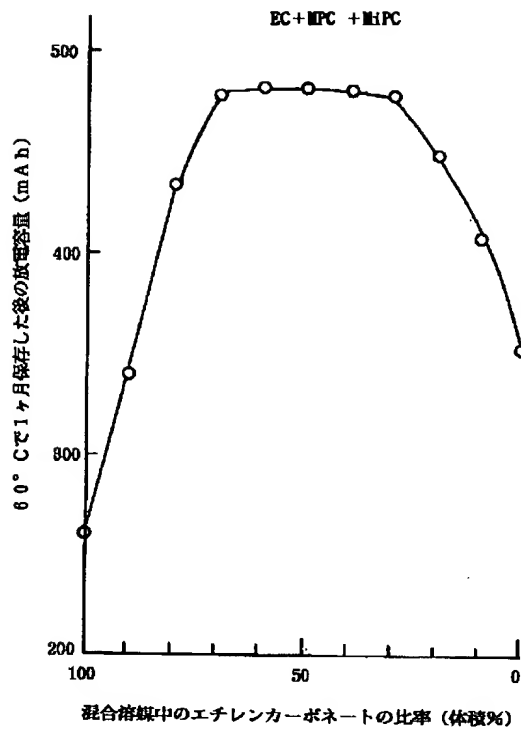
1 正極

2 負極

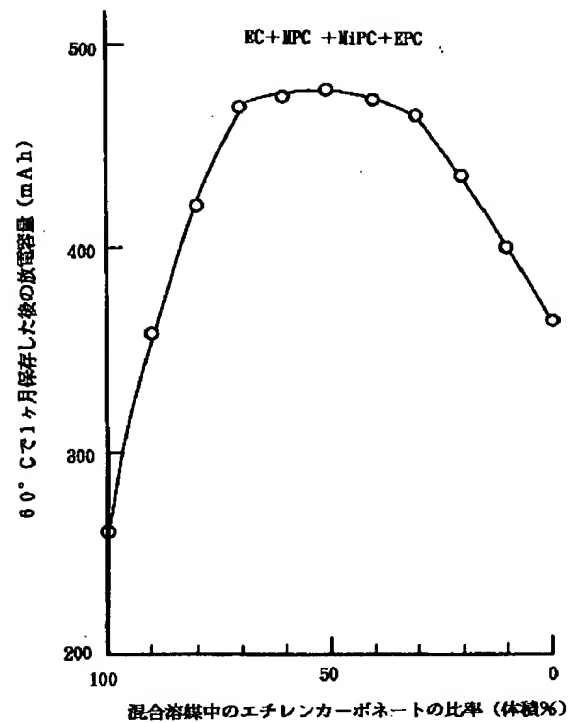
3 セパレータ

*

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山崎 幹也
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内